

Антонов Д.О., Молочников Л.С., Ковалева Е.Г., Шишмаков А.Б.

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ БИНАРНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Аннотация. В данной статье проведена качественная оценка электрического потенциала поверхности индивидуальных и бинарных ксерогелей на основе диоксидов кремния и титана, синтезированных гидролизом в водно-аммиачной атмосфере. Рассмотрено влияние заряда поверхности на кислотность среды вблизи поверхности твердофазных композиций.

Ключевые слова: поверхностные явления, pH-чувствительные спиновые зонды и метки, ЭПР спектроскопия.

Abstract. In this paper, we performed a qualitative assessment of the surface electrical potential for individual and binary xerogels based on silica and titanium dioxide which were synthesized by hydrolysis in aqua ammonia medium. The effect of surface charge on near surface local acidity of solid-phase compositions is studied.

Keywords: interfacial phenomena, pH-sensitive spin probes and labels, EPR spectroscopy.

Введение

Ранее [1-8], бинарные ксерогели $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ были охарактеризованы как высокопористые материалы, с развитой удельной поверхностью хорошо показавшие себя как катализаторы и носители катализаторов в органическом синтезе и фотокаталитической очистке воздушных и водных сред.

Известно, что при осуществлении каталитических превращений в водных средах важную роль играет кислотность среды. При этом pH среды в растворе может значительно отличаться от pH среды вблизи поверхности твердофазного катализатора. Причинами таких отличий могут послужить как собственный заряд поверхности, так и изменение свойств воды вблизи нее.

Поэтому, целью данной работы является оценка электрического потенциала поверхности смешанных ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и изучение изменений кислотности среды вблизи нее.

Образцы и методика эксперимента

Образцы были синтезированы путем гидролиза тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана в водно-аммиачной атмосфере [8]. Содержание TiO_2 в образцах составляло 0, 7, 50 и 100 мольных %.

Исследования проводились методом ЭПР. В качестве pH-чувствительного парамагнитного зонда использовался стабильный

нитроксильный радикал (НР): 4 – диметиламин – 2 –этил – 5,5 – диметил – 2 – пиридин – 4 –ил– 2,5 – дигидро – 1Н –имидазол – 1 – оксил, который был синтезирован в Институте органической химии СО РАН (г. Новосибирск).

Образцы замачивались раствором нитроксильного радикала и выдерживались в течение суток для установления динамического равновесия: внешний раствор – раствор внутри пор твердофазной композиции. Далее образцы переносились в специальные ампулы для снятия спектров ЭПР. После регистрации спектра изменяли рН раствора радикала с исследуемым образцом путем добавления к нему 0,1 н. раствора NaOH или HCl и вновь проводили регистрацию ЭПР-спектров. Ионная сила раствора задавалась с помощью NaCl и составляла 0,1.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР ПС 100.X (Беларусь) в трехсантиметровом диапазоне длин волн при комнатной температуре. Экспериментальные спектры ЭПР НР представляли собой суперпозицию изотропного и анизотропного сигналов [9,10]. Изотропный сигнал дают быстро движущиеся молекулы радикала, находящиеся в диффузионном слое вблизи поверхности образца. Сигналы таких молекул НР позволяют экспериментатору судить об изменениях кислотности среды вблизи поверхности катализатора [9,11]. Анизотропный же сигнал дают молекулы радикала, адсорбированные на самой поверхности. Этот сигнал позволяет оценить электрический потенциал поверхности [10].

Для анализа данных ЭПР спектров была использована программа Фрида, которая позволяет моделировать динамические ЭПР спектры [12].

По результатам исследования строились кривые титрования в координатах: для изотропного сигнала a , % (константа сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона радикала с ядерным спином азота) от рН внешнего раствора, для анизотропного сигнала – f , % (доля медленно движущихся молекул НР, находящихся в не протонированной форме) от рН внешнего раствора.

Построение кривых титрования осуществлялось в программе OriginPro 2015.

Для расчета констант диссоциации функциональных групп использованного радикала, экспериментальные точки зависимости a % и f % от рН описывались с помощью модифицированного уравнения Гендерсона–Гассельбаха для двухосновной кислоты.

Результаты и обсуждение

Из графика титрования НР, построенного в результате моделирования анизотропного сигнала (Рис. 1) видно, что кривая титрования образца SiO_2 смещена вправо относительно градуировочной кривой (ГК) в верхней части графика, что говорит об отрицательном заряде поверхности диоксида кремния в нейтральной и слабокислой среде [10]. Затем с понижением рН среды кривая титрования SiO_2 сближается с ГК и пересекает ее (смещается влево относительно ГК) ниже рН 3. Известно [13], что гидроксiliрованная поверхность кремнезёма имеет точку нулевого заряда (ТНЗ) при $\text{pH} \sim 2 \div 3$ и ниже нее заряжается положительно. Горизонтальные участки на кривых титрования SiO_2 и смесей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, построенных путем моделирования анизотропного сигнала, отражают неизменность доли непротонированной формы радикала при изменении рН среды. Горизонтальные участки соответствуют процессу титрования силанольных групп диоксида кремния [10]. Ранее было показано [10], что, проецируя ступеньку на ГК, мы на оси абсцисс получаем значение рКа титруемых функциональных групп.

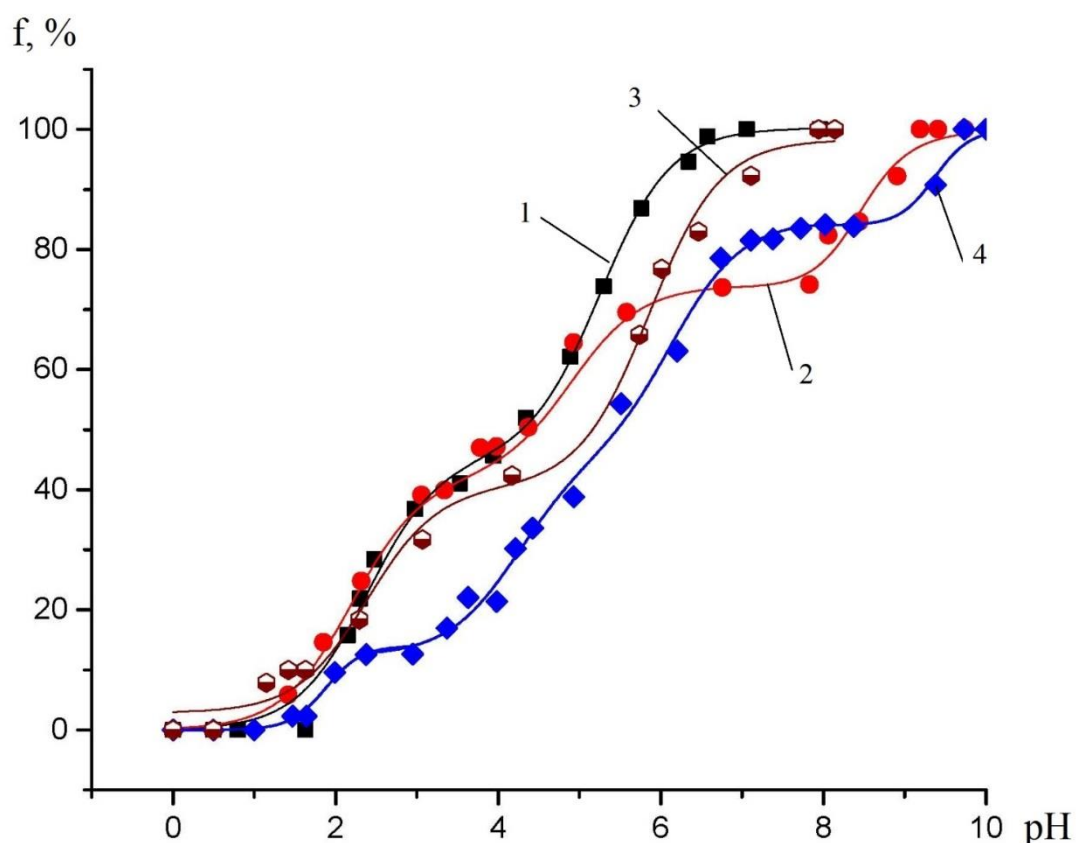


Рисунок 1 – Кривые титрования НР в порах образцов, построенные путем моделирования анизотропного сигнала: 1 – НР в водном растворе (ГК), 2 – SiO_2 , 3 – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 50%, 4 – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 7%

Для смешанных ксерогелей диоксидов кремния и титана кривые титрования НР смещаются вправо от ГК (заряжаются отрицательно) еще в большей степени, чем в случае SiO_2 . Так же рост содержания диоксида титана в образцах увеличивает константу диссоциации силанольных групп, поскольку верхняя ступенька на кривой титрования НР в образце $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 7% расположена выше, чем в чистом SiO_2 . Мы считаем, что для образца $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 50% процесс титрования силанольных групп лежит выше зоны чувствительности используемого нами НР. Стоит отметить, что максимально смещена вправо кривая титрования НР для образца с содержанием TiO_2 7 мол.%. Сопоставление этих наблюдений с данными ИК-спектроскопии [8], регистрирующими именно в этом образце максимальное количество смешанной фазы, позволяет нам предположить, что рост отрицательного заряда поверхности связан с образованием смешанной Ti-O-Si фазы.

Появление еще одной ступеньки в диапазоне рН 2,5 ÷ 4,5 на кривых титрования НР в смешанных образцах может быть объяснено как титрованием силанольных групп кремнезема, находящимися в непосредственной близости от титана, так и титрованием новых функциональных групп, возникающих в смешанной Ti-O-Si фазе.

На Рисунке 1 отсутствует кривая титрования НР в образце TiO_2 . Это связано с тем, что диоксид титана проявляет фотокаталитическую активность [14] и окисляет молекулы радикала, адсорбированные на его поверхности. Но если обратить внимание на практически одинаковый ход кривых титрования быстро движущихся молекул НР вблизи поверхности TiO_2 и SiO_2 (Рис. 2), можно предположить, что и заряд поверхностей данных диоксидов близок.

Видно (Рис. 2), что так же, как и на Рисунке 1, кривая титрования НР для образца с содержанием диоксида титана 7 мол.% максимально сдвинута вправо. То есть заряд поверхности влияет не только на адсорбированные молекулы радикала, но и на радикалы – зонды, совершающие быстрое движение вблизи поверхности. Кривые титрования НР вблизи поверхности образцов SiO_2 и TiO_2 существенно отклоняются вправо от ГК при рН внешнего раствора ниже 4,5. Это может быть объяснено только возрастанием кислотности среды вблизи поверхности образцов по сравнению с рН внешнего раствора[9], поскольку заряд поверхности при этих рН близок к нулю (Рис. 1).

Важно отметить, что кривые титрования радикалов в порах образцов идут не параллельно градуировочной кривой, а при рН выше 5 начинают

сближаться с ней (Рис. 2). Мы объясняем это присутствием в образцах аммиака, который адсорбировался на их поверхности во время синтеза. Аммиак в нейтральной и слабокислой среде сообщает поверхности положительный заряд, и кривые титрования начинают смещаться влево. При понижении pH аммиак, адсорбированный на поверхности и внутри пор, смывается и переходит в раствор в виде хлорида аммония. Это предположение подтверждается наличием гистерезиса (Рис. 3а) при титровании образца чистого диоксида титана в различных направлениях – от нейтральной среды к кислой и наоборот, и при его прокалке. Видно (Рис. 3а), что прокалка при 850 °С или вымачивание в кислоте, позволяют удалить аммиак из пор образца TiO_2 , что при последующем титровании приводит к параллельности хода кривых титрования НР относительно ГК.

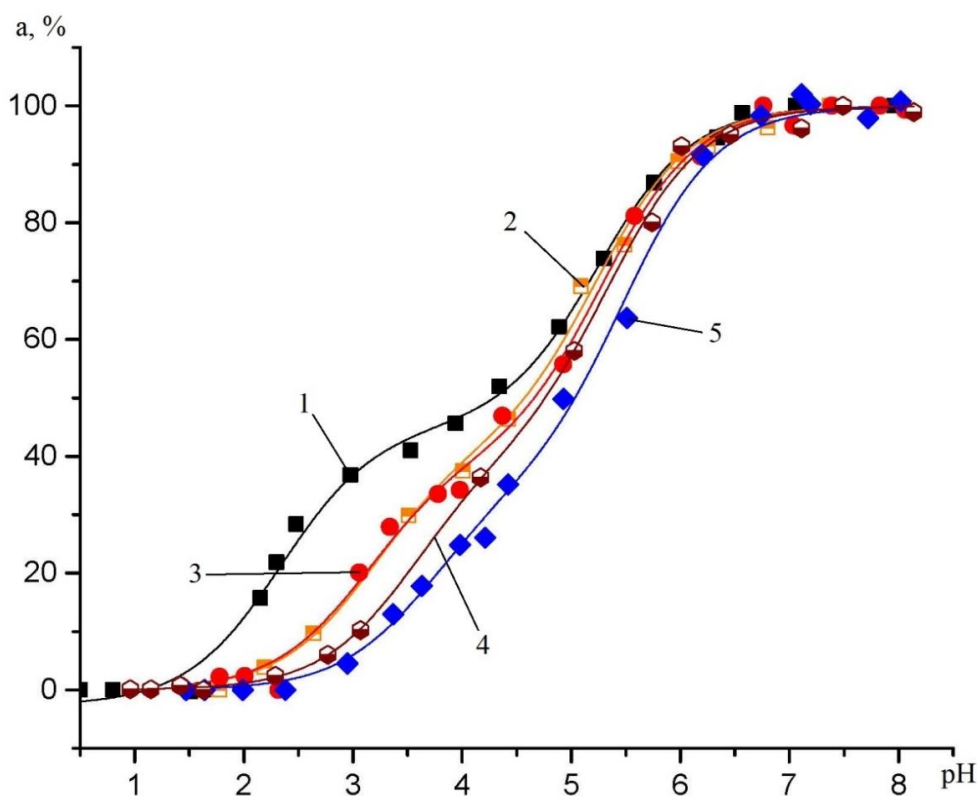


Рисунок 2 – Кривые титрования быстро движущихся молекул НР (изотропный сигнал): 1 – ГК, 2 – TiO_2 , 3 – SiO_2 , 4 – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 50%, 5 – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 7%

Но ни прокаливание, ни вымачивание в кислоте не приводят к параллельности хода кривых титрования НР для чистого SiO_2 (Рис. 3б). Это можно объяснить тем, что в отличие от амфотерного диоксида титана, функциональные группы кремния обладают кислотным характером, и аммиак присутствует в образце не в виде газа, как в TiO_2 , а в виде ионов аммония, закрепленных на поверхности.

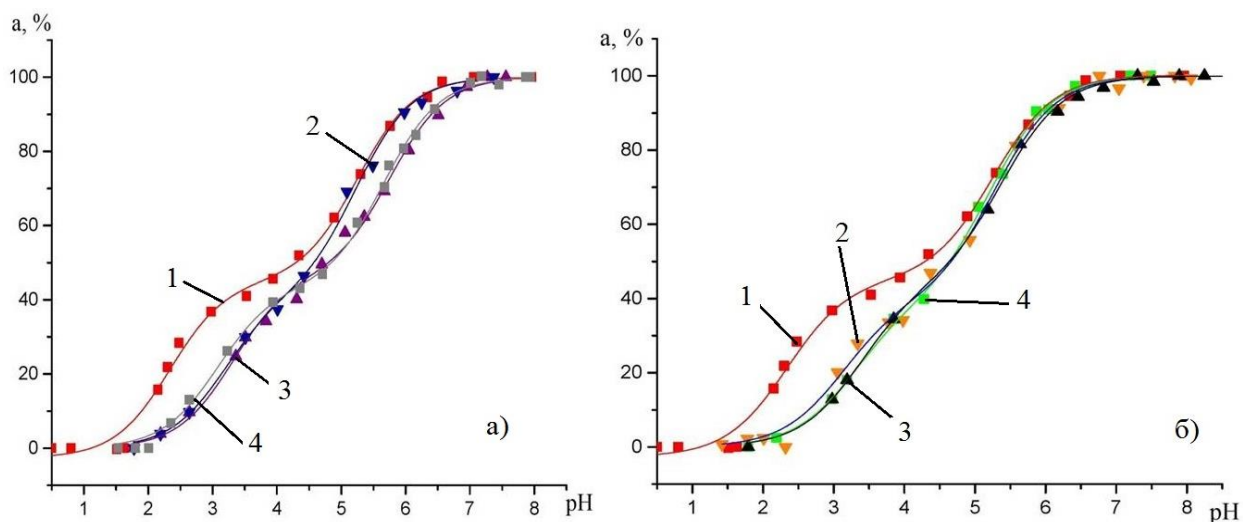


Рисунок 3 – Кривые титрования быстро движущихся НР вблизи поверхности:
 а) TiO_2 , б) SiO_2 . 1– ГК, 2 – титрование HCl , 3- титрование NaOH ,
 4 – после прокаливании при 850°C .

Заключение

В результате проделанной работы было установлено, что смешанная Ti-O-Si фаза способствует понижению pH среды вблизи поверхности катализатора и увеличивает отрицательный заряд поверхности. Так же было установлено, что присутствие титана в смешанных ксерогелях повышает рКа силанольных групп диоксида кремния и способствует появлению значительного количества новых функциональных групп с существенно меньшими значениями рКа. Аммиак, адсорбировавшийся на поверхность диоксида титана во время синтеза, при $\text{pH} > 5$ уменьшает значение pH вблизи поверхности твердого катализатора. Прокалка или вымачивание образца в кислоте способствует удалению аммиака из пор диоксида титана. Ожидается, что результаты данной работы позволят подбирать более выгодные условия для катализа и увеличить эффективность катализаторов данного типа.

Благодарность

Результаты были получены в рамках выполнения Государственных заданий Минобрнауки России № 4.7772.2017/8.9 и № 4.9514.2017/8.9

Библиографический список

1. Sol-gel synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ photocatalyst for β -naphthol photodegradation / S. Qourzal [et al.] // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – Vol. 29, № 5. – P. 1616–1620.

2. Zhang X. Synthesis of TiO₂-doped SiO₂ composite films and its applications / X. Zhang, H. Zheng // *Bulletin of Materials Science*. – 2008. – Vol. 31, № 5. – P. 787–790.
3. Synthesis of TiO₂-SiO₂ fibers with photocatalytic activity by TiCl₄ vapor cutting on melt-spun silicone resin fiber / M. Narisawa // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2011. – Vol. 119, № 1390. – P. 544–547.
4. Novel TiO₂-Pt@SiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity / H.-S. Wu [et al.] // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4, № 10. – P. 3242–3247.
5. Hu S. Preparation of SiO₂-coated TiO₂ composite materials with enhanced photocatalytic activity under UV light / S. Hu, F. Li, Z. Fan // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2012. – Vol. 33, № 6. – P. 1895–1899.
6. Синтез из титанаэросила мезопористых систем TiO₂-SiO₂ с нанесением V₂O₅, их физико-химические и каталитические свойства / А. В. Редькина [и др.] // *Катализ и нефтехимия*. – 2012. – № 21. – С. 1–9.
7. Highly active mesoporous SiO₂-TiO₂ base nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dyes and phenol / S. Asima [et al.] // *European Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol. 4, № 4. – P. 388–395.
8. Синтез Cu(II)-содержащих бинарных ксерогелей TiO₂-SiO₂ гидролизом смеси тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана и хлорида меди в водно-аммиачной атмосфере / А. Б. Шишмаков [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86, № 3. – С. 321–328.
9. Метод спинового зонда в исследовании кислотности неорганических материалов / Л. С. Молочников [и др.] // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т. 69, № 6. – С. 821–828.
10. Kovaleva E. G. Electrical potential near hydrated surface of order mesoporous molecular sieves assessed by EPR of molecular pH-probes / E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, E. L. Golovkina // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 203. – P. 1–7.
11. Determination of acidity in the interior of the cross-linked polyelectrolyte grain by the use of pH-sensitive probes / L. S. Molochnikov [et al.] // *Metal-Containing Polymeric Materials* / Editors C. U. Pittman Jr. [et al.]. – New York, 1996. – P. 395–401.
12. Nonlinear-Least-Squares Analysis of Slow-Motion EPR Spectra in One and Two Dimensions Using a Modified Levenberg–Marquardt Algorithm / D. E. Budil [et al.] // *Journal of Magnetic Resonance. Series A*. – 1996. – Vol. 120. – P. 155–189.
13. Айлер Р. Химия кремнезёма : в 2 ч. Ч. 2 / Р. Айлер ; пер. с англ. Л. Т. Журавлева. – Москва : Мир, 1982. – 706 с.
14. Reactive oxygen species produced upon photoexcitation of sunscreens containing titanium dioxide (an EPR study) / Vlasta Brezova // *Journal of Photochemistry and Photobiology. B: Biology*. – 2005. – Vol. 79. – P. 121–134.